Ueber
elektrolytische Zersetzung quaternärer Ammoniumjodide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen philosophischen Facultät

der

Ludewigs-Universität Giessen

vorgelegt

von

Alex Schönberg

aus Lietzow.

Berlin 1895.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstr. 45-46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0026

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Karl Elbs im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Giessen ausgeführt. Ich nehme mit Freuden Gelegenheit, meinem hochverehrten Herrn Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die vielseitige Unterstützung, die er mir bei diesen Untersuchungen zu Teil werden liess.

Einleitung.

Quaternäre Ammoniumbasen wurden bisher durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf die Ammoniumhalogenverbindungen dargestellt, und zwar wurde die Methode am vorteilhaftesten auf Jodverbindungen angewandt. Man erhält aus Trimethylphenylammoniumjodid das Trimethylphenylammoniumhydrat nach der Gleichung:

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\,J + Ag_2O + H_2O$$

$$= 2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NOH + 2\,Ag\,J.$$

Das Verfahren mit Hülfe des Silberoxyds hat seine grossen Nachteile, da das Silberoxyd schwer rein darzustellen, und das Arbeiten mit demselben unbequem und kostspielig ist.

Elbs hat Ammoniumbasen durch elektrolytische Zersetzung der zugehörigen Jodide erhalten. Der dieser Methode zu Grunde liegende Gedanke ist folgender: Wird ein Ammoniumjodid, z. B. das schon oben erwähnte Trimethylphenylammoniumjodid in wässriger Lösung elektrolytisch zersetzt, so spaltet es sich in die negativen

[J]-Ionen und in die positiven $\left[\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right]N$-Ionen. Die negativen [J]-Ionen wandern zur Anode, geben dort ihre elektrische Ladung ab, und das molekulare Jod vereinigt sich mit dem in Lösung befindlichen Trimethylphenylammoniumjodid zu Tri- resp. Pentajodiden je nach den Versuchsbedingungen:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!NJ + J_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!NJ\!<\!\begin{matrix}J\\J\end{matrix}$$

oder

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!NJ + J_4 = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!NJ\!<\!\begin{matrix}J\\J\\J\\J\end{matrix}.$$

Die positiven Ionen gehen zur Kathode und setzen sich dort unter Wasserstoffentwicklung zur freien Ammoniumbase um:

$$2\left[\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right]\!\!>\!N + 2\,H_2O = 2\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!NOH + H_2.$$

Den Verlauf der Elektrolyse hat Elbs am Trimethylphenylammoniumjodid näher untersucht; doch schien es von Interesse, die chemischen Vorgänge bei diesem, wie bei verwandten Verbindungen noch des Genaueren zu prüfen und die geeignetsten Versuchsbedingungen festzustellen.

Meine Untersuchungen erstrecken sich auf das Dimethyläthylphenylammoniumjodid, das Trimethylphenylammoniumjodid und das Dimethylbenzylphenylammoniumjodid.

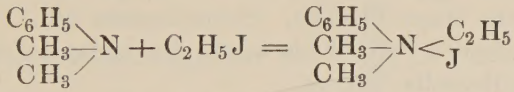
Als Elektrizitätsquelle dienten Akkumulatoren.

Experimenteller Teil.

I.

Untersuchungen über die Elektrolyse des Dimethyläthylphenylammoniumjodides,

Das Ausgangsmaterial wurde durch Addition von Dimethylanilin und Jodäthyl in ätherischer Lösung dargestellt:



Häufiges Umschütteln beschleunigt die Reaktion. Nach monatelangem Stehen wurde abgesaugt und mit Aether zur Entfernung des nicht umgesetzten Dimethylanilins und Jodäthyls wiederholt ausgewaschen.

Zur Ausführung der Elektrolyse wurden 50 g Substanz in 200 ccm gelöst; davon dienten 75 ccm in einer Thonzelle als Kathodenflüssigkeit, 65 ccm als Anodenflüssigkeit. Unter Anwendung von Platinelektroden verlief die Elektrolyse in der erwarteten Weise. Die Kathodenlösung wird unter Wasserstoff-Entwicklung alkalisch, während an der Anode sich eine dunkelbraune Masse, das Polyjodid, ab-

scheidet. Die Stromstärke, die bei einer elektromotorischen Kraft von 12 Volt anfangs 1 Ampère beträgt, geht nach Verlauf von zwei Stunden auf $^3/_4$ Ampère zurück.

Bleiplatten statt Platinelektroden führen zu den gleichen Resultaten. Bei den Elektrolysen wurde eine stetige Zunahme der Kathodenflüssigkeit bemerkt.

Da ich die Beobachtung machte, dass die Polyjodide auf die freie Ammoniumbase nicht einwirkten, so wurden die weiteren Versuche ohne Thonzelle angestellt, und wieder Bleielektroden genommen. Dieselben überziehen sich bei Beginn mit einer nicht leitenden öligen Schicht, so dass nur geringe Stromstärke vorhanden ist. Nachdem dieselben durch neue ersetzt, gelingt es, durch 8 Volt Spannung eine Stromstärke von 2 Ampère durchschnittlich zu erhalten.

Die Versuche wurden stets unterbrochen, sobald man nur noch wenig an die Ammoniumbase gebundenes Jod nachweisen konnte.

Das gewonnene Polyjodid erwies sich, aus Alkohol umkrystallisiert, als ein Gemisch von Tri- und Pentajodid.

Das Trijodid bildet braune, rhomboëdrische Krystalle vom Schmelzpunkt 81°, das Pentajodid dunkelgrüne, glänzende, lange Prismen. Schmelzpunkt 50°.

In beiden Polyjodiden wurde das addierte Jod mittelst Natriumthiosulfat titriert.

Nachstehend das Ergebnis der Analysen.

Analyse des Trijodides:

1) angewandte Substanz: 0.0333 g,
gefunden: 0.01584 g J = 47.6 pCt. J.

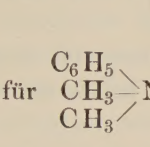
2) angewandte Substanz: 0.0427 g,
gefunden: 0.0205 g J = 48.0 » »

berechnet für $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!J\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \\ J \end{matrix}$ = 47.8 » »

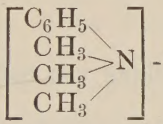
Analyse des Pentajodides:

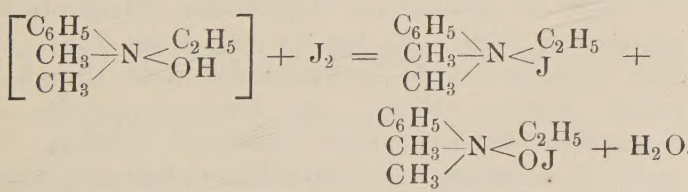
angewandte Substanz: 0.1698 g,

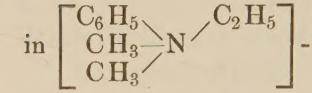
gefunden: 0.1098 g J = 64.67 pCt. J.

berechnet für  = 64.7 » »

Eine Lösung von Pentajodid und einer äquivalenten Menge des einfachen Jodides in Alkohol scheidet das Trijodid ab, wie der Schmelzpunkt bewies. Ebenso gelingt es, aus dem Dimethyläthylphenylammoniumjodid und Jod die Tri- und Pentajodide darzustellen.

Das erhaltene Hydrat zeigte dieselben Eigenschaften wie verwandte Basen. Es hat denselben charakteristischen Geruch, lässt sich eindampfen, krystallisiert strahlenförmig, ist leicht zerfliesslich und zieht aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure an. Diese Eigenschaften erschweren die Reindarstellung des Ammoniumhydrates. Dazu kommt noch, dass es nicht gelungen ist, die Ammoniumbase jodfrei herzustellen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, tritt durch den elektrischen Strom Spaltung des Ammoniumjodids in  -Ionen und [J]-Ionen ein. Das erstere setzt sich unter Wasserstoffentwicklung mit Wasser zu Ammoniumhydrat um. Wirkt nun Jod auf die Ammoniumbase ein, so erhalten wir das Ammoniumjodid zurück, ferner unterjodigsaures Salz und Wasser:



Auch die Base wird durch den elektrischen Strom in  -Ionen und [OH]-Ionen gespalten; der frei werdende Sauerstoff kann das unterjodigsaure Salz zu jodigsaurem, jodsaurem und überjodsaurem Salz oxydieren.

Dass ausser dem, an die Ammoniumbase gebundenen, Jod noch weiteres Jod vorhanden ist, zeigte sich bei allen Salzbildungen, z. B. bei der Darstellung der schwefelsauren Salze aus dem kohlensauren, der Doppelsalze aus dem schwefelsauren Salze. Obwohl nach Beendigung der Elektrolyse im Ammoniumhydrat nach vorherigem Zusatz von verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat nur geringe Jodreaktion eingetreten war, stellte sich beim Erhitzen Trübung ein, die auf der Abscheidung von Trijodid beruht. Schmelzpunkt 81°. Das Trijodid kann man sich so entstanden denken, dass durch die Schwefelsäure unterjodige Säure frei wird; dadurch dass letztere die organische Substanz oxydiert, wird Jod in Freiheit gesetzt, das sich an noch vorhandenes Ammoniumjodid anlagert.

Darstellung von Salzen aus dem Ammoniumhydrat.

Durch Einleiten von Kohlensäure in das Ammoniumhydrat wurde das kohlensaure Salz gewonnen; dasselbe kann das Eindunsten sehr gut vertragen, krystallisiert gut, ist aber wie die aus ihm darstellbaren schwefelsauren und salpetersauren Salze leicht zerfliesslich.

Auch die Bildung von Doppelsalzen gelang nicht in gewünschter Weise. Es lag die Vermutung nahe, dass nach Analogie von Kaliumkupfersulfat nicht allzu leicht lösliche Kupfer-, Nickel- und Mangandoppelsalze der organischen Ammoniumbasen existieren könnten. Ich suchte zu ihnen aus dem schwefelsauren Salz zu gelangen,

indem ich es in Lösung erhitzte und dann die betreffenden Sulfate hinzugab. Die auskrystallisierten Produkte sind jedoch anorganischer Natur.

Da aus der Ammoniumbase durch Krystallisation zu reinigende Salze nicht gewonnen werden konnten, so wurde die elektrolytische Darstellung von Salzen der Ammoniumbase versucht. Die Elektrolysen wurden in schwach saurer Lösung ausgeführt, und dadurch gleichzeitig die Bildung von unterjodigsauren und damit auch von jodsauren Salzen verhindert.

Elektrolyse in essigsaurer Lösung.

1) Bei Anwendung von Bleielektroden.

60 g Substanz wurden in Wasser gelöst und auf 200 ccm verdünnt. 12 Volt Spannung gaben anfangs einen sehr schwachen Strom; nach einer Stunde war die Stromstärke 2 Ampère. Die Flüssigkeit wurde stets schwach sauer gehalten.

Die Elektrolyse verlief in anderer Weise wie die früheren. Wenn auch an der Kathode sich wieder Wasserstoffentwicklung zeigte, so erhielt man an der Anode nicht das Polyjodid, sondern eine gelbe, später blaugrün werdende Masse. Die Flüssigkeit ist zum Schluss violett gefärbt, was von Spuren von Methylviolett herrührt; auf Zusatz von Schwefelsäure trat Grünfärbung auf, die bald in Gelbfärbung überging. Das Methylviolett ist durch Oxydation des Dimethylanilins entstanden.

Das essigsaure Salz liefert bei der Elektrolyse $\left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ \end{matrix}\right]$-Ionen und $[CH_3COO]$-Ionen; letztere setzen sich mit Wasser zu Essigsäure und freiem Sauerstoff um:

$$2[CH_3COO] + H_2O = 2\,CH_3COOH + O.$$

Dieser freie Sauerstoff bewirkt die Oxydation.

Nachdem 5 Ampère-Stunden zur Wirkung gekommen waren, schied sich auf der Kathode schwammiges Blei ab. Der Versuch wurde um dieselbe Zeit unterbrochen, da eine Prüfung nur wenig an Ammoniumhydrat gebundenes Jod ergab.

Chemisch erklärt sich der Vorgang so, dass die an der Kathode gebildete Base unter Wasserabspaltung durch die Essigsäure ins essigsaure Salz übergeführt wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ OH \end{matrix} + CH_3COOH$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ OOCH_3 \end{matrix} + H_2O,$$

dass die Anode durch das Essigsäure-Anion unter Bildung von Bleiacetat angegriffen wird:

$$Pb + 2[CH_3COO] = Pb(OOCH_3)_2$$

und dass sich ferner aus dem [J]-Ion und Blei Jodblei bildet, welches seinerseits mit dem Ammoniumjodid als fast unlösliches Doppelsalz sich abscheidet. Ein Teil des Doppelsalzes wird jedoch in Lösung bleiben und wieder samt dem Bleiacetat elektrolysiert werden; das frei gewordene Blei tritt an der Kathode als schwammiges Blei auf.

Nach dem Absaugen des Doppelsalzes wurde das essigsaure Salz mit Schwefelwasserstoff vom Bleiacetat befreit und dann eingedampft.

Es diente als Ausgangsprodukt zur Herstellung des Platindoppelsalzes.

Zum essigsauren Salz wurden einige Tropfen Salzsäure hinzugegeben und dann Platinchlorid. Es entsteht ein braungelber Niederschlag:

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ OOCH_3 \end{matrix} + H_2PtCl_6$$

$$= \left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ \end{matrix}\right)2\ PtCl_6 + 2CH_3COOH.$$

Das Platindoppelsalz ist in Wasser schwer, in Alkohol kaum löslich. Es besitzt kein Krystallwasser.

Analyse:

angewandte Substanz: 0.3745 g,

gefunden: 0.1031 g Pt = 27.5 pCt. Pt;

berechnet für: $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix}C_2H_5\\\\\end{matrix}\right)2\,PtCl_6$ 27.49 pCt. Pt.

Die blaugrüne bei der Elektrolyse erhaltene Masse wurde mit Wasser ausgekocht und bei Anwendung sehr vielen Wassers ganz in Lösung gebracht.

Durch fraktionierte Krystallisation wurden drei Produkte erhalten:

1) blassgrüne Nadeln,
2) gelbe Nadeln,
3) gelbe Blättchen von Jodblei.

Die beiden ersten Salze bilden lange seideglänzende Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. Die blassgrünen gehen durch Erhitzen mit wenig Wasser in die gelben Nadeln über. Von beiden wurden Blei- und Jodbestimmungen gemacht und folgende Resultate gefunden:

1) blassgrüne Nadeln:

angewandte Substanz: 0.2514 g,

gefunden: 0.2365 g AgJ = 0.1277 g J = 50.8 pCt. J,

» 0.0853 g $PbSO_4$ = 0.0582 g Pb = 23.1 » Pb,

2) gelbe Nadeln:

angewandte Substanz: 0.3860 g,

gefunden: 0.3635 g AgJ = 0.1964 g J = 50.9 pCt. J,

» 0.1965 g $PbSO_4$ = 0.1341 g Pb = 34.7 » Pb.

Produkt 1) (blassgrüne Nadeln) liess auf die Zusammensetzung

$$3\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix}C_2H_5\\J\\\end{matrix}\right)+2\,PbJ_2$$

schliessen, welche Formel

50.7 pCt. J
23.6 » Pb

verlangt; für Produkt 2) konnte keine einfache Formel aufgestellt werden.

Um Aufschluss über die Natur dieser Doppelsalze zu gewinnen, wurde versucht, dieselben durch direkte Vereinigung von Jodblei mit dem Ammoniumjodid zu bekommen. Zu diesem Zweck wurde frisch aus Bleiacetat und Jodkalium dargestelltes Jodblei in vielem Wasser gelöst und das Ammoniumjodid hinzugegeben. Es entstand ein gelbgrüner Niederschlag, der sich in vielem heissem Wasser löste. Beim Erkalten krystallisierten zuerst blassgrüne Nadeln, und bei weiterem Eindampfen des Filtrats wurden auch die gelben Nadeln, aber immer nur in sehr geringer Menge erhalten. Die grünen Nadeln gingen auch durch Erhitzen mit wenig Wasser in die gelben Nadeln über, und ist dies der beste Weg, um zu ihnen zu gelangen.

Die Reindarstellung der Salze bot einige Schwierigkeiten, doch gelang es durch wiederholte fraktionierte Krystallisation, dieselben einheitlich zu bekommen. Die Reinheit lässt sich am besten unter dem Mikroskop erkennen. Die Krystallformen der Salze sind sehr ähnlich, sie lassen sich aber durch die Farbe unterscheiden; die grünlichen erscheinen als nahezu farblose, die gelben als intensiv gelb gefärbte Prismen.

Für die Salze konnten auf Grund der Analysen folgende Formeln aufgestellt werden:

1) hellgrüne Nadeln:

a) angewandte Substanz: 0.1391 g,

gefunden: 0.1340 g AgJ = 0.0724 g J = 52.05 pCt. J,

b) angewandte Substanz: 0.1252 g,

gefunden: 0.0514 g $PbSO_4$ = 0.0351 g Pb = 28.00 » Pb,

c) angewandte Substanz: 0.1067 g,

gefunden: 0.0437 g $PbSO_4$ = 0.0298 g Pb = 28.00 » Pb,

berechnet für $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}$ + PbJ_2:

51.7 pCt. J 27.9 pCt. Pb;

2) gelbe Nadeln:

a) angewandte Substanz: 0.0707 g,

gefunden: 0.0391 g $PbSO_4$ = 0.0267 g Pb = 37.7 pCt. Pb,

b) angewandte Substanz: 0.1319 g,

gefunden: 0.1307 g AgJ . = 0.0706 g J = 53.5 » J,

berechnet für $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix} + 3\,PbJ_2$:

53.5 pCt. J 37.4 pCt. Pb.

Die Identität der so gewonnenen Salze mit den auf elektrolytischem Wege hergestellten dürfte in anbetracht des gleichen Aussehens und der gleichen Eigenschaften nicht in Zweifel zu ziehen sein. Wenn die Analysen der letzteren eine kleine Abweichung zeigen, so ist dies dadurch zu erklären, dass die Salze nicht ganz einheitlich waren.

Die komplizierte Zusammensetzung könnte Zweifel erregen; es dürfte daher von Interesse sein, daran zu erinnern, dass anorganische Bleijodiddoppelsalze von noch willkürlicherer Constitution bestehen. Ich will hier nur einige anführen, die von Field, Herty, Boullay, Poggiale[1]) dargestellt und beschrieben worden sind:

$PbJ_2 . KJ + H_2O$
$PbJ_2 . 2\,KJ + H_2O$
$3\,PbJ_2 . 4\,KJ$
$3\,PbJ_2 . 4\,KJ + 6\,H_2O$
$PbJ_2 . 5\,KJ$
$PbJ_2 . NaJ$
$3\,PbJ_2 . 4\,NH_4J$

Sie gleichen zum teil in ihrem Aussehen und ihren Eigenschaften den von mir dargestellten vollkommen.

---

[1]) cf. Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie, I. Aufl. II² 543/544.

Elektrolyse in essigsaurer Lösung.

2) Bei Anwendung von Platinelektroden.

Um die Unbequemlichkeit des Auftretens der Bleidoppelsalze zu vermeiden, wurde mit Platinelektroden elektrolysiert.

In Anwendung kamen 50 g Dimethyläthylphenylammoniumjodid auf 150 ccm Wasser. Die elektromotorischen Kräfte betrugen anfänglich 12, später 14 Volt und wurde damit eine Stromstärke von $1^1/_2 - 2$ Amp. erzielt. Das erhaltene essigsaure Salz wurde zum Zwecke der Destillation ziemlich weit eingedampft. Es schien nämlich von Interesse festzustellen, ob das essigsaure Salz bei der Destillation die nämliche Spaltung erleidet, wie die entsprechenden Ammoniumjodide, die sich in Jodalkyl und tertiäre Base teilen. Zu erwarten war, dass der Essigsäurerest, ebenso wie das Jod es thut, mit der Gruppe von grösstem Molekulargewicht unter Bildung von Essigsäureäthylester sich verbinden, und dass ausserdem Dimethylanilin entstehen würde. Der Versuch hat jedoch das Gegenteil bewiesen, nämlich dass sich hauptsächlich Methyläthylanilin und Essigsäuremethylester bildet. Die Destillation wurde in einem kleinen Kölbchen ausgeführt. Nachdem Zersetzung eingetreten, steht das Thermometer auf ungefähr 70°, und es destilliert an seinem Geruch erkennbarer Essigsäureester. Das Thermometer steigt langsam auf 120°, dann schnell auf 200°. Das Destillationsprodukt zwischen 120° und 200° wurde getrennt vom ersten aufgefangen. Der Essigsäureester wird mittelst Scheidetrichter vom Wasser befreit, über Chlorcalcium getrocknet. Der Siedepunkt liegt jetzt zwischen 60° und 77°, was ein Gemisch von Essigsäuremethyl- und -äthylester annehmen liess.

Um zu beweisen, ob sich Dimethylanilin oder Methyläthylanilin bei der Destillation abgespalten hat, wurde das Destillat in ätherischer Lösung mit Jodmethyl versetzt.

Es waren dadurch zwei Möglichkeiten geschaffen, entweder die Bildung von Dimethyläthylphenyliumjodid für den Fall, dass Methyläthylanilin, oder von Trimethylphenyliumjodid für den Fall, dass Dimethylanilin das Spaltungsprodukt gewesen ist. Eine Jodbestimmung giebt an, welches von den beiden Produkten entstanden ist und gestattet einen Schluss auf die Zusammensetzung des Destillates.

Analyse des durch Zusatz von Jodmethyl auf das zweite Destillat entstandenen Produktes:

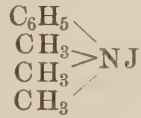
angew. Substanz: 0.1320 g,

gefunden: 0.1118 g AgJ = 0.0604 g J.

J = 45.7 pCt.;

berechnet für

45.8 pCt. J,

berechnet für 

48.3 pCt. J.

Mithin ist bewiesen, dass sich das essigsaure Salz zum grössten Teil in Essigsäuremethylester und Methyläthylanilin gespalten hat.

Bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung dienten Bleiplatten als Elektroden. Die Anode wurde nicht wie in essigsaurer Lösung angegriffen. Die Stromstärke betrug bei 8 Volt Spannung 2 Ampère. Im übrigen zeigte die Elektrolyse von den früheren keine Abweichungen.

Auch in oxalsaurer Lösung wurde elektrolysiert; das oxalsaure Salz ist ebenfalls zerfliesslich, wenn auch nicht in dem Maasse wie das schwefelsaure; immerhin

war es für eine Bestimmung nicht zu verwenden. Die Elektroden waren aus Platin.

Ein zweiter Versuch in oxalsaurer Lösung wurde mit einer Thonzelle ausgeführt:

Angewandt 20 g auf 60 ccm Wasser. Zur Anode kam nur Oxalsäure, in die Thonzelle zur Kathode das Ammoniumjodid. An der Kathode trat unter Bildung der Ammoniumbase Wasserstoffentwicklung ein, während die [J]-Ionen durch die Thonzelle hindurch zur Anode wanderten und sich dort als Jod abschieden. Nachdem acht Ampèrestunden zur Wirkung gebracht waren, wurde eine von Jod annähernd freie Ammoniumbase erhalten, die an der Luft sich nach und nach in kohlensaures Salz verwandelte. Dasselbe wurde dazu benutzt, weinsaure und pyroantimonsaure Salze herzustellen. Von der Weinsäure besteht ein schwer lösliches saures Kalium- und Ammoniumsalz, von der Pyroantimonsäure ein schwer lösliches Natriumsalz; es wurden keine dementsprechenden Salze aufgefunden.

Elektrolyse auf Zusatz von Borsäure.

Angewandt 10 g Jodid auf 40 ccm Wasser. Die Borsäure wurde in festem Zustande in ziemlichem Ueberschuss hinzugegeben. Der Widerstand in der Flüssigkeit ist nach kurzer Zeit ein recht grosser, der Strom schwach trotz einer elektromotorischen Kraft von 16—20 Volt. Da die Borsäure elektrolytisch nicht dissociiert ist, und das Ammoniumjodid an und für sich gut leitet, so kann der grosse innere Widerstand nur darin seine Erklärung finden, dass die Anode sich mit einer nicht leitenden Schicht bedeckt. Ein grosser Teil der Borsäure geht als borsaures Salz in Lösung. An der Anode findet, wie gewöhnlich, die Abscheidung des Polyjodides statt. Nachdem das Polyjodid und die nicht in Lösung gegangene Borsäure abgesaugt waren, wurde weiter elektrolysiert. An der Anode trat eine braune, bröcklige

Masse auf, die sich als Borsäure erwies; ein Beleg dafür, dass die Zersetzung des Ammoniumjodids beendet, und die Hauptleitung von dem borsauren Salz übernommen ist. Der Säurerest geht an die Anode, um sich nach Vereinigung mit Wasser unter Sauerstoffentwicklung als Säure abzuscheiden.

Nach Beendigung reagiert die Flüssigkeit alkalisch, riecht nach Jodoform und ist nicht gänzlich jodfrei. Beim Eindampfen erhält man zunächst freie Borsäure; später krystallisieren prachtvolle grosse, durchsichtige Krystalle, die grosse Aehnlichkeit mit dem sogenannten oktaëdrischen Borax haben.

Die krystallographische Messung ergab, dass die Krystallform mit der des oktaëdrischen Borax trotz ihrer Aehnlichkeit nicht identisch ist.

Die Analyse des borsauren Salzes bietet grosse Schwierigkeiten. Zunächst wurde eine Krystallwassergehaltsbestimmung gemacht und gefunden, dass es ganz analog dem Borax sein Krystallwasser sehr schwer abgiebt. Da das Salz aber, auf höhere Temperatur gebracht, sich zersetzt, so war damit die Wassergehaltsbestimmung hinfällig.

Bei Gelegenheit dieser Bestimmung wurde gleichzeitig eine Krystallwasserbestimmung des Borax gemacht, um festzustellen, wie der Borax sich bei verschiedenen Temperaturen in bezug auf die Abnahme seines Krystallwassers verhält.

Die Tabelle der folgenden Seite giebt darüber Auskunft.

Der Borax kann also nur durch Schmelzen von seinem Krystallwasser vollständig befreit werden; sein Gehalt an Krystallwasser beträgt 47.2 pCt.

Von allen Methoden, die Borsäure zu bestimmen, konnten nur indirekte Methoden in Anwendung gebracht werden. Fresenius bestimmt die Borsäure in ihren Alkalisalzen wie folgt:

Temperatur	Gewicht in g	Abnahme in pCt.
18°	0.2550	—
100°	0.1821	28.4
120°	0.1665	34.6
140°	0.1365	38.5
160°	0.1553	39.1
180°	0.1545	39.4
210°	0.1482	41.9
240°	0.1435	43.6
260°	0.1425	44.1
280°	0.1407	44.4
300°	0.1401	45.0
340°	0.1395	45.2

Man übergiesst eine abgewogene Menge des zu bestimmenden Salzes im Tiegel mit Salzsäure; dadurch wird alle Borsäure frei und man erhält an Stelle des Borates das Chlorid. Im Rückstande bestimmt man das Chlor als Chlorsilber. Die Analysen ergaben im Durchschnitt 4.5 pCt. Cl, dem 10 pCt. Borsäure und 19.2 pCt. organischer Rest entsprechen würde, was nicht denkbar ist.

Das Verfahren, das auf die Alkalisalze der Borsäure anwendbar war, zeigte sich in diesem Falle als unbrauchbar, weil durch die organische Substanz ein anderer Reaktionsverlauf bedingt wird.

Die Unrichtigkeit dieser Analyse ergab sich aus der Elementaranalyse:

Die Substanz wurde im Kupferschiffchen, mit Kupferoxyd gemischt, verbrannt.

Angewandte Substanz:

0.1377 g,

gefunden: 0.1632 g CO_2 = 0.0445 g C = 32.3 pCt. C,

» 0.0728 g H_2O = 0.0081 g H = 5.9 » H.

Daraus lässt sich keine Formel berechnen, weil man nicht weiss, in welcher Form die Borsäure neben dem Krystallwasser noch in der Substanz vorhanden ist.

Es musste daher eine passende Methode zur Bestimmung der Borsäure gefunden werden, um mit Sicherheit auf die Konstitution des borsauren Salzes schliessen zu können.

Smith[1]) basiert eine Methode zur Bestimmung der Borsäure auf Abscheidung derselben als Tetraborsaures Mangan, MnB_4O_7.

Er fällt aus neutralen borsauren Salzen die Borsäure mit Mangansulfat als Tetraborsaures Mangan, MnB_4O_7, und bestimmt im Filtrat das überschüssige Mangan titrimetrisch nach Volhard[1]).

Die Methode, die bei einer Boraxanalyse genügende Resultate gab, kann nur nach vorherigem Vernichten der organischen Substanz angewandt werden, da sonst beim Titrieren Kaliumpermanganat zur Oxydation der organischen Substanz verbraucht wird.

Zur Vernichtung der organischen Substanz wurde das borsaure Salz mit Alkali geschmolzen uud dann abgeglüht. Nach dem Neutralisieren wurde mit Mangansulfatlösung kein Niederschlag erhalten. Die Borsäure hat sich wahrscheinlich als Borsäureester verflüchtigt und zwar bei einer Temperatur, bei der das Aetznatron die Zersetzung der Ester noch nicht bewirkte.

Auch folgender Versuch, das Borsäuresalz zu analysieren, schien einen Erfolg zu versprechen:

Man fällt aus dem borsauren Salz die Borsäure mit $MnSO_4$ auf Zusatz von Alkohol als MnB_4O_7, filtriert ab und bestimmt das überschüssige Mangansulfat im Rückstande als Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4. Es zeigte sich jedoch, dass aus

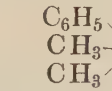
[1]) American chem. News 4, 279.
[1]) Ann. 198, 318.

der organischen Verbindung die Borsäure nicht quantitativ ausfällt. Nach Eindampfen des Filtrats und Ansäuern mit Salzsäure konnte Borsäure mittelst Curcumapapier nachgewiesen werden.

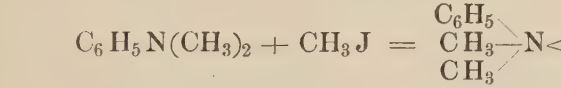
Da mithin die Bestimmung der Borsäure nach den bis jetzt bekannten Methoden nicht möglich ist, so musste davon Abstand genommen werden, eine Formel für das Salz aufzustellen. Nur soviel ist sicher, dass der organische Rest 40.4 pCt. ausmacht. Der übrige Procentgehalt verteilt sich auf Krystallwasser und Borsäure.

II.

Untersuchungen über die Elektrolyse des Trimethylphenylammoniumjodids,



Das Trimethylphenylammoniumjodid ist in analoger Weise wie das Dimethyläthylphenylammoniumjodid aus Dimethylanilin und Jodmethyl dargestellt worden. Die Reaktion geht sehr lebhaft unter Wärmeentwicklung vor sich.



Die Substanz krystallisiert aus wässriger Lösung in weissen Blättchen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Das Trimethylphenylammoniumjodid hat, wie in der Einleitung schon erwähnt, Elbs elektrolytisch behandelt, und ist es ihm gelungen, durch Zugabe von Salpetersäure zu der Ammoniumbase das salpetersaure Salz gut krystallisiert zu erhalten.

Es sollen hier nur einige Beispiele der elektrolytischen Zersetzung des Trimethylphenylammoniumjodids in essigsaurer, schwefelsaurer, oxalsaurer und borsaurer Lösung gegeben werden.

Die Elektrolysen verliefen unter gleichen Versuchsbedingungen wie beim Dimethyläthylphenylammoniumjodid, so dass die genauere Beschreibung derselben wohl übergangen werden kann. Ich will hier nur zum Teil auf die Besprechung der erhaltenen Produkte eingehen.

Beim Umkrystallisieren des Polyjodids wurden rote, kupferglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 116° erhalten [1]).

Bei der Elektrolyse in essigsaurer Lösung unter Anwendung von Bleielektroden wurde eine grüne, pulverige Masse an der Anode erhalten, die sich in vielem Wasser löst. Aus der Lösung krystallisieren grünlichweisse Nadeln. Sie besitzen kein Krystallwasser, kurz sie haben dieselben Eigenschaften, wie die Bleidoppelsalze des ersten Ausgangsproduktes.

Analyse:

angewandte Substanz: 0.1117 g,
gefunden: 0.1112 g AgJ = 0.0601 g J = 53.8 pCt. J;

angewandte Substanz: 0.1004 g,
gefunden: 0.0548 g $PbSO_4$ = 0.0374 g Pb = 37.3 » Pb,

berechnet für $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix} + 3\,PbJ_2$

54.1 pCt. J, 37.6 pCt. Pb.

Dunkler gefärbte Nadeln konnten nicht bemerkt werden.

Zum Beleg wurde das Salz auch direkt aus Jodblei und dem Ammoniumjodid dargestellt.

Das oxalsaure Salz ist ebenfalls zerfliesslich.

Die Elektrolyse in borsaurer Lösung zeigte keine Abweichungen. Das Polyjodid und die nicht verbrauchte Borsäure wurden abgesaugt und aus dem Filtrat das borsaure Salz erhalten. Es zeigt dieselbe Krystallform wie das borsaure Salz des Dimethyläthylphenylammoniumjodids.

[1]) Ann. 240, 87.

Um das Polyjodid von der Borsäure zu trennen, wurde das Gemisch mit Wasser ausgekocht und aus dieser Lösung nach Entfernen der überschüssigen Borsäure ebenfalls borsaures Salz gewonnen; es ist dies ein Beweis dafür, dass das borsaure Salz schon während der Elektrolyse ausgefallen ist. Es wurden auf diese Weise einige grosse Krystalle erhalten, die bei der ersten Beobachtung als Oktaëder erschienen; durch die krystallographische Messung wurden sie als rhombisch erkannt.

Beistehend das Ergebnis zweier Verbrennungen:

1) Angewandte Substanz: 0.3860 g,

gefunden: 0.4324 g CO_2 = 0.1179 g C = 30.54 pCt. C,
» 0.1912 g H_2O = 0.02124 g H = 5.5 » H;

2) angewandte Substanz: 0.2562 g,

gefunden: 0.2858 g CO_2 = 0.0779 g C = 30.4 » C,
» 0.1297 g H_2O = 0.0144 g H = 5.6 » H.

Nach diesen gut übereinstimmenden Analysen beträgt der organische Rest im Salz 38.5 pCt.

III.

Untersuchungen über die elektrolytische Zersetzung des Dimethylbenzylphenylammoniumjodides,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\!\! N \!<\!\! \begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ J \end{matrix}.$$

Das bisher noch unbekannte Ausgangsprodukt wurde aus Benzyljodid und Dimethylanilin in Benzollösung dargestellt. Die Additionsfähigkeit des Benzyljodides zum Dimethylanilin ist eine geringere wie die des Jodäthyls und Jodmethyls.

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + C_6H_5CH_2J = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\!\! N \!<\!\! \begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ J \end{matrix}.$$

Das Rohprodukt ist braun gefärbt, lässt sich aber durch Auswaschen mit Benzol oder Aether gut reinigen. Aus Wasser krystallisiert es in dünnen, weissen Prismen.

Zur Bestätigung der Formel diente die Jodbestimmung:

Angewandte Substanz: 0.3742 g,

gefunden: 0.2590 g AgJ = 0.1399 g J = 37.38 pCt. J.

berechnet für $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\!\! N \!<\!\! \begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ J \end{matrix}$ = 37.46 » J.

Das Dimethylphenylbenzylammoniumjodid ist in Wasser und Alkohol von gewöhnlicher Temperatur schwer löslich.

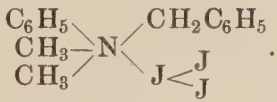
100 g 96proc. Alkohols (t = 21°) lösen 1.52 g,
100 g H_2O (t = 17°) lösen . . . . 0.98 g.

In siedendem Wasser und Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

Die an der Luft sich braun färbenden Krystalle haben den Schmelzpunkt 155°.

Elektrolysen wurden nur in essigsaurer und borsaurer Lösung ausgeführt und verliefen auch bei diesem Körper in analoger Weise.

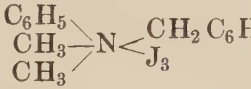
Das Polyjodid, aus Alkohol umkrystallisiert, ergab sich als Trijodid. Schmelzpunkt 83°.



Analyse:

Angewandte Substanz: 0.1256 g,

gefunden: 0.1491 g AgJ = 0.0805 g J = 64.1 pCt. J,

berechnet für  = 64.2 » ».

Aus dem essigsauren Salz wurde das Platindoppelsalz dargestellt; es fällt als ein gelbbrauner Niederschlag aus, der in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich ist.

Analyse:

Angewandte Substanz: 0.1457 g,

gefunden: 0.0343 g Pt = 23.5 pCt. Pt,

berechnet für $[C_6H_5(CH_3)_2NCH_2C_6H_5]_2PtCl_6$
23.47 pCt. Pt.

Auch das borsaure Salz ist gut krystallisiert und den früheren analog; eine eingehende Untersuchung desselben ist erst möglich, wenn man im Besitze einer Methode ist zur quantitativen Bestimmung der Borsäure in Ammoniumboraten.

Schlussfolgerung.

Die untersuchten Ammoniumbasen sind wegen ihrer Zerfliesslichkeit nicht leicht rein darstellbar. Ebenso hat sich die Mehrzahl ihrer Salze als äusserst leicht löslich und zum grossen Teil zerfliesslich erwiesen, so dass ihnen die Eigenschaften abgehen, die zu einer bequemen Reinigung erforderlich sind.

Nur ein Salz zeigt sich bei den drei untersuchten Körpern als mässig löslich in Wasser und gut krystallisierbar, nämlich das Borat.

Die drei Borate sind in ihren chemischen, physikalischen und krystallographischen Eigenschaften ganz analog. Obwohl durch Verbrennungen der Gehalt an organischer Substanz festgestellt werden konnte, war es doch nicht möglich, eine wohlgegründete Formel aufzustellen, da dazu eine Bestimmung des Borsäure- und Krystallwassergehalts nötig ist.

Bekanntlich bietet die Bestimmung der Borsäure in anorganischen Substanzen schon gewisse Schwierigkeiten.

Bei den Salzen organischer Basen hat sich keine der bekannten Methoden als brauchbar erwiesen und es muss späteren Untersuchungen überlassen bleiben, ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung organischer Borate auszuarbeiten.

Ferner geht aus den vorliegenden Untersuchungen unzweifelhaft herzor, dass die in Betracht gezogenen Ammoniumverbindungen keine ausgesprochene Analogie mit den Abkömmlingen des Kaliums und Ammoniums, sondern eher mit denen des Natriums zeigen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Alex Schönberg, am 3. August 1869 zu Lietzow (Westhavelland). Meine Vorbildung erhielt ich auf dem Realprogymnasium zu Nauen, dem Luisenstädtischen und Falkrealgymnasium zu Berlin, welche Anstalt ich Ostern 1890 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Chemie zu widmen.

Sechs Semester studierte ich an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin, die letzten vier Semester an der Ludewigs-Universität Giessen, wo ich am 7. März 1895 das Rigorosum bestand.

Meine akademischen Lehrer, welchen ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche, waren die Herren Professoren und Docenten:

in Berlin: Rüdorff, Liebermann, v. Knorre, Witt, Hirschwald, Paalzow, Lampe, Weeren, Vogel, Hartmann, Riedler.

in Giessen: Lellmann †, Elbs, Himstedt, Streng.